

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-231122

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 35/14				
C 0 1 G 15/00		B		
45/00				

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-19411

(22) 出願日 平成6年(1994)2月16日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 高城 東一

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化

学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 桧山 茂雄

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化

学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 和田 徹也

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化

学工業株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 酸化物熱電変換材料

(57) 【要約】

【目的】 特にゼーベック係数が大きく、赤外線センサー、温度センサー、熱センサー、熱流センサーなどの応用に優れた特性を有する酸化物熱電変換材料を提供する。

【構成】 酸化インジウムを主な構成成分の1つとする半導性酸化物にマンガン成分を含有する酸化物熱電変換材料であり、さらに、該半導性酸化物が、一般式 AB_2O_4 型構造 (A, Bは金属元素でBサイトに少なくともインジウムを含む) を有することを特徴とする酸化物熱電変換材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化インジウムを主な構成成分の1つとする半導性酸化物にマンガン成分を含有することを特徴とする酸化物熱電変換材料。

【請求項2】 酸化インジウムを主な構成成分の1つとする半導性酸化物が、一般式 AB_2O_4 型構造（A、Bは金属元素であって、Bサイトに少なくともインジウムを含む）を有することを特徴とする請求項1記載の酸化物熱電変換材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、赤外線センサー、温度センサー、熱センサー、熱流センサーなどに用いられるゼーベック係数の大きな酸化物熱電変換材料に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、赤外線センサー、温度センサー、熱センサーなどとして、熱電対を多数直列接続したサーモパイル型熱電素子が開発されている。一般にサーモパイル型熱電素子は熱電材料が多数直列接続され、温度差から生じる熱起電力が加算される構造を有し、大きな熱起電力を得ることができる。これにより高効率の熱電力変換素子や微小温度差を検出する高感度な赤外線、温度、熱センサーとして利用することができる。このような用途に用いられる熱電材料としてはコンスタンタンニウムなどの金属合金或いはアンチモンテレル（特開昭53-132282号公報）、ビスマスアンチモンテレル（特開昭61-22676号公報）などの化合物半導体が用いられている。また、酸化物では酸化コバルト系材料（特開平4-122079号公報）などが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、熱電素子の熱-電力変換効率を評価する性能指数を Z とすれば、次のような関係式で表すことができる。

$$【式1】 Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$$

ここで、 α はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率である。

【0004】 従来熱電素子に用いる金属合金或いは化合物半導体は電気伝導率が大きいので式1により、性能指数を高くことができ、ペルチェ効果を利用した電子冷却素子或いは電子加熱素子などに適している。しかしながら、赤外線センサー、温度センサー、熱センサー等に用いる場合には、熱-電力変換効率よりもゼーベック係数の大きな熱電材料を用いることが重要である。

【0005】 すなわち、金属合金或いは化合物半導体の熱電材料では、ゼーベック係数が $200 \mu V/^\circ C$ 程度と低いために、赤外線センサー、温度センサー、熱センサーの感度が低いという問題点があった。また、これらの材料は高温で酸化しやすいために高温での使用に限界があり、さらに、添加物としてセレン等の毒性の有害な成

分を用いている点も問題であった。一方、ゼーベック係数の比較的高い酸化物系の熱電材料も提案されているが、さらにゼーベック係数の向上が望まれている。本発明ではこれらの課題に対して、酸化物系材料のゼーベック係数をさらに向上するために鋭意検討した結果、第4周期の遷移金属元素のうち、マンガン成分がゼーベック係数増大に有効であることを見出し本発明を完成した。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は酸化インジウムを主な構成成分の1つとする半導性酸化物にマンガン成分を含有する酸化物熱電変換材料である。また、該半導性酸化物が、一般式 AB_2O_4 型構造（A、Bは金属元素であって、Bサイトに少なくともインジウムを含む）を有することを特徴とする酸化物熱電変換材料である。

20 【0007】 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明の酸化インジウムを主な構成成分の1つとする半導性酸化物とは、酸化インジウムを主な構成成分として含む母体酸化物を、還元法による酸素欠陥の導入や元素置換法による原子価制御、或いは元素過剰添加法などより伝導キャリアを導入し、導電性或いは半導性を付与した酸化物である。勿論、これらの伝導キャリア導入法を適用しなくとも通常の製造方法で既に材料中に酸素欠陥などが生成するため導電性或いは半導性を示す酸化物も含まれる。

30 【0008】 酸化インジウムを主成分に含む母体酸化物の具体例としては、一般式 AB_2O_4 のスピンネル型構造（A：2価の金属元素であり、具体例としては、Mg、Zn、Cdのうち少なくとも一種で、B：3価の金属元素であり、具体例としては、In、Gaのうち少なくとも一種で、これらA、Bサイトの組み合わせからなるもの、あるいはA：1価の金属元素であり、具体例としては、Li、Naのうち少なくとも一種で、B：3価と4価の金属元素の組み合わせであり、具体例としては、 $IN_{1/2}Sn_{1/2}$ などであり、これらA、Bサイトの組み合わせからなるもの）を有する酸化物がある。

40 【0009】 また、一般式 AB_2O_4 （A：Ca、Srのうち少なくとも一種で、B：In）のカルシウムフェライト型構造などがある。さらにホタル石型類似構造の酸化インジウム（ IN_2O_3 ）に酸化スズ（ SnO_2 ）固溶させた半導性酸化物などがある。これらのうち、特に一般式 AB_2O_4 型構造（A、Bは金属元素でBサイトに少なくともインジウムを含む）を有する半導性酸化物、具体的には、上記スピンネル型構造或いはカルシウムフェライト型構造においてゼーベック係数向上の効果が著しく好ましい。これらのうち、上記スピンネル型構造或いはカルシウムフェライト型構造においてゼーベック係数向上の効果が著しく好ましい。

50 【0010】 これら母体となる酸化物の導電性を付与ま

3

たは向上する方法としては、還元法、元素置換法、元素過剰添加法などがある。還元法は、酸素分圧を低くした雰囲気下で熱処理する方法などにより酸素不足不定比性を持たせる方法、すなわち酸素欠陥を導入する方法である。

【0011】元素置換法は母体酸化物の構成成分の結晶格子を原子価の異なる元素で置換し、いわゆる原子価制御によって伝導キャリアを導入する方法である。例えば、一般式 AB_2O_4 の場合で、電子をキャリアとして供給する場合では、それぞれ結晶格子を形成しているAまたはBイオンよりも酸化数が1つ以上大きなイオンで置換する方法である。具体的には、AがMg, Zn, Cdの場合には、Ga, Ge, Ti等による置換、AがLi, Naの場合には、Mg, Ca, Sr, Zn等による置換、AがCa, Srの場合には、Sc, Y, ランタノイド系元素等による置換が挙げられる。また、BがInの場合にはSn, Ti等による置換が挙げられる。元素過剰添加法は、特にAイオンの格子点にLi, Na等のアルカリ元素、Mg等のアルカリ土類元素、Zn等を過剰に導入する方法である。

【0012】本発明では、ゼーベック係数を向上するためにマンガン成分を含有することが重要である。マンガンは第4周期の遷移金属元素10種、すなわち、Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znに属する。これらの遷移金属元素のうち、特にマンガン(Mn)がゼーベック係数向上に有効である。

【0013】マンガン成分の含有量は母体となる半導性酸化物によっても異なり、必要とするゼーベック係数と導電率により適宜調整されるが、母体の酸化物1モルに対して金属Mn換算の原子比で、0.5以下が好ましく、より好ましくは0.15以下である。マンガン成分の含有量が増加するとゼーベック係数は増加するが、含有量が過剰になると導電性が低下するので好ましくない。

【0014】マンガン成分の仕込量の計算では、マンガン成分は母体の半導性酸化物に対して外割り添加する形で計算することもできるが、母体の半導性酸化物を構成する成分を置換可能な場合は、置換する形で仕込計算することもできる。何れの場合でも上記含有量となるように配合する。

【0015】本発明の酸化物熱電変換材料は、通常のセラミックス製造工程により焼結体、膜等の形態にして実用に供される。具体的には、固相法、液相法、気相法などの通常の粉体合成プロセスにより粉体を製造し、それ

4

を各種成形法を適用して成形し、常圧焼結、雰囲気焼結、ホットプレス、ホットアイソスタティックプレス等の方法で焼結され焼結体を得る。利用目的によって焼結体の形状は適宜選択され、必要に応じて焼結体を切断研磨等と後加工を施すこともある。また、膜の形成でも湿式法(ソルゲル法、スラリー法等)や乾式法(化学蒸着法、物理蒸着法等)の一般的方法が適用可能である。

【0016】

【作用】酸化インジウムを主な構成成分の1つとする半導性酸化物において、マンガン成分は半導性酸化物の構成成分と置換するか、もしくは半導性酸化物の粒界などに偏析することによりゼーベック係数を著しく大きくする作用がある。このため本発明の酸化物熱電変換材料は、赤外線センサー、温度センサー、熱センサー、熱流センサーなどのゼーベック係数の大きいことが望まれる応用において優れた特性を発揮することができる。

【0017】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

20 (実施例) $MgIn_2O_4$ 系の酸化物について検討した。尚、 $MgIn_2O_4$ は導電キャリアの導入方法を特に適用しなくても既に導電性を有した酸化物である。出発原料として酸化インジウム粉末、塩基性炭酸マグネシウム粉末、酸化亜鉛、酸化カドミウム、酸化ガリウム、酸化スズ及び二酸化マンガンを表1に示す原子組成比となるように秤量した。これを混合溶媒にエタノールを用いてボールミルにて10時間混合し乾燥した。乾燥した粉体はアルミナ坩堝にいれ電気炉を用い空气中1400℃で10時間仮焼した。

30 【0018】仮焼粉はエタノールを溶媒としてボールミルで10時間湿式粉碎し乾燥した。仮焼粉末は5wt%の水を加えたのち造粒し、直径20mmの円盤状金型にてプレスし成形体とした。成形体を空气中1500℃で3時間焼結した。

【0019】得られた焼結体の結晶相を粉末X線回折により同定したところ、 $MgIn_2O_4$ 相のみが観察された。焼結体の両端に金電極を蒸着し、これよりリード線を取り出し、両端を別の熱板にはさみ温度差をつけ、両端の温度と熱起電力からゼーベック係数 α を求めた。また、電気伝導度 σ は、銀ペーストにより電極を取り付けて直流4端子法で求めた。

【0020】

【表1】

		主 組 成 (組成比)						Mn組成	α	σ
		Mg	Zn	Cd	In	Ga	Sn	比	$\mu\text{V/K}$	S/cm
実施例	1	1	--	--	2	--	--	0.02	425	2.11
	2	1	--	--	2	--	--	0.03	723	0.608
	3	1	--	--	2	--	--	0.05	1632	0.102
	4	1	--	--	2	--	--	0.08	4036	0.0149
	5	1	--	--	2	--	--	0.1	7143	0.0045
	6	0.9	0.1	--	2	--	--	0.03	701	0.726
	7	0.9	--	0.1	2	--	--	0.03	896	0.341
	8	1	--	--	1.9	0.1	--	0.03	782	0.462
	9	1	--	--	1.9	--	0.1	0.03	813	0.393
比較例		1	--	--	2	--	--	---	92	50.8

【0021】（比較例）マンガン成分を含有させていない以外は、実施例同様に行なった結果を表1に併せて示した。さらにこの組成に対してマンガン原子比が0.51となるようにマンガンを含ませたところ、導電性のない絶縁体となり電気伝導度及びゼーベック係数の測定は困難であった。

【0022】表1から、マンガン成分の添加によりゼーベック係数が著しく向上することがわかる。

【0023】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の酸化物熱電変換材料によれば、ゼーベック係数が大きく検出感度が高い、高温下でも使用可能な酸化物であるので赤外線センサー、温度センサー、熱センサー、熱流センサーなどが得られ、工業的に大変有用であり、価値が高い。また、従来のセラミックスプロセスが適用できるので、合金系の材料に比較して簡単に製造でき、工業的に有用である。